

1/69/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0003459388

WPI ACC NO: 1985-232635/198538

XRAM Acc No: C1985-100882

**Heat- and abrasion-resistant coating of substrates - by forming zirconia**

**thin film followed by thicker film formed by CVD**

Patent Assignee: MITSUI ENG & SHIPBUILDING CO (MITB)

Inventor: FUJITA F; KAYANE M; OI T

**Patent Family** (1 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
JP 60149778	A	19850807	JP 19845165	A	19840113	198538 B

Priority Applications (no., kind, date): JP 19845165 A 19840113

**Patent Details**

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 60149778	A	JA	4	0	

**Alerting Abstract JP A**

Process comprises forming a ZrO<sub>2</sub> thin film in advance on the surface of a

steel sheet substrate, and then another thicker ZrO<sub>2</sub> coat by CVD.

USE/ADVANTAGE - Zirconium oxide (whose thermal expansion coefft. is about

the same as that of the steel sheet substrate) or (partially)

stabilised

zirconium is evapd. on the substrate, providing strong adhesion.

**Title Terms** /Index Terms/Additional Words: HEAT; ABRASION; RESISTANCE; COATING; SUBSTRATE; FORMING; ZIRCONIA; THIN; FILM; FOLLOW; THICK; CVD;

CHEMICAL; VAPOUR; DEPOSIT; STEEL; SHEET

**Class Codes**

(Additional/Secondary): C23C-014/08, C23C-016/40

File Segment: CPI

DWPI Class: M13

Manual Codes (CPI/A-M): M13-E02

**Chemical Indexing**

Derwent Registry Numbers: 1521-U

Derwent Chemistry Resource Numbers: (Linked) 1328-USE  
(Unlinked) 1328-U

**Key Word Indexing**

\*1\* 1328-USE

?

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-149778

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 23 C 16/40  
14/08

識別記号

庁内整理番号

8218-4K  
7537-4K

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 CVD膜の形成方法

⑯ 特 願 昭59-5165

⑰ 出 願 昭59(1984)1月13日

⑱ 発 明 者	茅 根	美 治	玉野市築港2-22-2-201
⑱ 発 明 者	大 井	利 継	玉野市和田3-33-70
⑱ 発 明 者	藤 田	房 雄	玉野市和田5-4-6
⑲ 出 願 人	三井造船株式会社		東京都中央区築地5丁目6番4号
⑳ 代 理 人	弁理士 鶴 沼 辰之		外1名

明 細 書

1. 発明の名称

CVD膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼基板にCVD法により $ZrO_2$ の被覆層を形成する方法において、前記鋼基板の表面に予めPVD法により $ZrO_2$ 薄膜を形成した後、さらにその上にCVD法により $ZrO_2$ の厚肉被覆層を形成することを特徴とするCVD膜の形成方法。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載するPVD法は真空蒸着、スパッタリングおよびイオンプレーティングであることを特徴とするCVD膜の形成方法。

(3) 特許請求の範囲第1項において、鋼基板の表面にPVD法により形成される $ZrO_2$ の薄膜の厚さが1~5 $\mu m$ の範囲であることを特徴とするCVD膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、CVD膜の形成方法に係り、特に、

CVD法により鋼基板に $ZrO_2$ の厚肉被覆層を形成するに際し、予め鋼基板の表面にPVD法によつて $ZrO_2$ 薄膜を中間層として形成し $ZrO_2$ の厚肉被覆層の剝離および割れを完全に防止することができるCVD膜の形成方法に関する。

〔発明の背景〕

近年、各種の金属材料からなる工具類などの機械部品の表面に耐熱性、耐摩耗性、断熱性および耐食性などを付与するため、各種の特性を備えた酸化物、炭化物あるいは窒化物などをCVD法で表面被覆することが盛んに行なわれている。

これらの方法において、金属たとえば鋼製部品の表面に耐摩耗性、高硬度を与えるための超硬被膜、ならびに鋼製部品に高断熱被膜をCVD法で形成する方法が重要視されてきている。この超硬被膜の材料としては、原料ガス系統の取扱いやすさ、硬さなどの点から炭化チタンが広く用いられているが、近年、耐熱性、断熱性にも着目し、酸化アルミニウム、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化ジルコニウム、安定化酸化ジルコニウムあるいは部分安定化酸化ジ

ルコニウムが鋼製部品の超硬被膜材料としてのみならず、耐熱、断熱性材料として注目されてきた。

酸化アルミニウムや、窒化シリコン、炭化シリコンの被膜は、鋼製部品との熱膨張係数の差が大きいため、CVD表面処理を施した後の冷却過程で鋼基板と被膜との熱膨張差により剥離、割れを生ずるという欠点を有している。一方、酸化ジルコニウムおよび安定化酸化ジルコニウムおよび部分安定化酸化ジルコニウムの被膜は本質的に耐摩耗性、高硬度、高断熱性に優れた特性を有していると共に、酸化ジルコニウムおよび安定化酸化ジルコニウム、部分安定化酸化ジルコニウムの熱膨張係数( $9 \sim 11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )が鋼の熱膨張係数( $11 \sim 12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )とほぼ同等であるため、加熱-冷却の熱サイクルを受けても剥離、割れる危険性が少ないという利点を有している。

しかしながら、CVD法により酸化ジルコニウムあるいは安定化酸化ジルコニウムを鋼基板に被覆する際に、鋼基板と被覆層との密着性が悪いいため被覆層の割れ、剥離が生ずるといふ最大の欠点がある。

ティング方法③では、例えばTiCの蒸着に対するCoモツキ等、ある特定の限られた組合せが知られているだけであり、 $\text{ZrO}_2$ 被膜についてはCVD被膜の密着性に問題があり、剥離を起し易いという問題点を有していた。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、鋼基板の熱膨張係数とほぼ同等の酸化ジルコニウムあるいは安定化酸化ジルコニウムあるいは部分安定化酸化ジルコニウムを鋼基板に密着性よく蒸着することができるCVD膜の形成方法を提供するにある。

#### 〔発明の概要〕

本発明の要旨とするところは、CVD法により $\text{ZrO}_2$ の超硬被膜を鋼基板に蒸着するに際し、予め鋼基板の表面にPVD法による $\text{ZrO}_2$ の薄膜を形成して密着性を向上させるところにある。

すなわち、本発明は、鋼基板にCVD法により $\text{ZrO}_2$ の被覆層を形成する方法において、前記鋼基板の表面に予めPVD法により $\text{ZrO}_2$ 薄膜を形成した後、さらにその上にCVD法により $\text{ZrO}_2$

ある。したがって、酸化ジルコニウムあるいは安定化酸化ジルコニウムは本質的に耐摩耗性、高硬度断熱性に優れた特性を有しているのにかかわらず鉄鋼製品の被膜材料として使用されていないのが実情である。

このような鋼基板と被膜との密着性を改善する方法としては次のような試みが行なわれている。

- ① 鋼基板との熱膨張係数の差が小さい蒸気物質を選択する方法。
  - ② 蒸着後の冷却過程のある高温でCVD鋼基板を長時間焼なましする方法。
  - ③ 鋼基板と被覆層との間に中間層をアンダーコーティングする方法。
- などがある。

しかしながら、従来の蒸気物質を選択する方法①は、鋼基板の表面に要求される特性によつて選んでくる物質に自ら制限されるという欠点を有し、焼なまし方法②では蒸着後の冷却管理が煩雑になると共に、基板と蒸着層との間に金属間化合物などの脆性部が生ずるおそれがある。アンダーコー

の厚肉被覆層を形成することを特徴としている。

このCVD膜の形成方法は切削工具または耐摩耗性が要求される鉄鋼部品の耐摩耗性を向上させることや、耐熱性、断熱性が要求される鉄鋼部品に対して密着性の優れた $\text{ZrO}_2$ の厚肉被膜を形成するのに有効である。本方法が適用される対象部材としては、 $\text{ZrO}_2$ の熱膨張係数とほぼ同等である鉄鋼部材に適用することが好ましい。

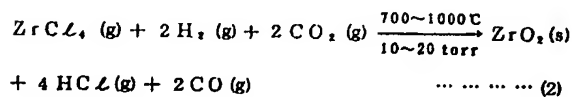
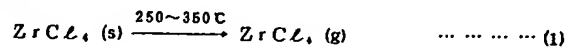
このような鉄鋼部材の基板表面に予め $\text{ZrO}_2$ の薄膜を形成するには、密着性の優れたPVD法を採用することが重要である。このPVD法には、真空蒸着法、スパッタリングおよびイオンプレーティング法などがあり、特に鋼基板と $\text{ZrO}_2$ 薄膜との高い密着性を得るにはイオンプレーティング法を採用するのが望ましい。このイオンプレーティング法は放電を利用した密着性のよい蒸着法であつて、その原理はアルゴンのグロー放電中で負に帯電させた基板に被覆材料を蒸着するものである。この基板では放電中で加速されたイオン化アルゴンが基板に衝突しながらスパッターエッチエ

ツングし、表面温度が上昇すると共に、清浄化されつつ蒸着物質が堆積される。そのため、柱状晶の成長が抑制されると同時に基板との密着性が良好で且つピンホールの少ない薄膜が得られる前記アルゴンガスの代り、または一部に蒸発金属と反応して化合物を形成するガスを導入するいわゆる活性化反応蒸着法 (A R E 法) によつてもよい。このような P V D 法による薄膜の膜厚さは 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。1  $\mu\text{m}$  未満の膜厚では均一に被覆することが難しく、基板と  $\text{ZrO}_2$  との十分な密着性が得られない一方、5  $\mu\text{m}$  を越えると、膜厚上に問題があると共に、密着性に寄与する効果が飽和するので、 $\text{ZrO}_2$  薄膜の膜厚は 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲に限定した。

次いで、銅基板の表面に  $\text{ZrO}_2$  薄膜を形成した後、更にこの上に C V D 法により  $\text{ZrO}_2$  の厚肉被覆層を形成する。この  $\text{ZrO}_2$  の厚肉被覆層は予めアンダーコートした  $\text{ZrO}_2$  薄膜が高密度で且つ柱状晶の少ない微細組織であるため、表面に露出される微細結晶が核となつて柱状晶の成長が

抑制される。さらにアンダーコート膜と厚肉被覆層とが同質の  $\text{ZrO}_2$  から形成されているため、その境界においては相互の拡散が容易になり密着性が向上する。この  $\text{ZrO}_2$  の厚肉被覆層を形成される C V D 方法としては、 $\text{ZrCl}_4$  の微粉末を 250 ~ 350  $^{\circ}\text{C}$  に加熱し  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  の混合ガスを導入して気化させ、この気化ガス ( $\text{ZrCl}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) を石英製反応器内に 700 ~ 1000  $^{\circ}\text{C}$  に加熱、保持された銅基板上に供給して気相反応を起させる。この気相反応は銅基板と供給ガスとの間のガス濃度勾配による拡散層を通して起る。このように銅基板上に拡散された超微粒の  $\text{ZrO}_2$  は赤熱状の銅基板表面に吸着されて膜を生成する。

以上の生成反応を化学式で示すと、次の通りである。



このように C V D 法によつて形成される被覆層の厚さは、生成ガス中の超微粒の  $\text{ZrO}_2$  濃度、基板上の  $\text{ZrO}_2$  濃度勾配、基板の濃度および処理時間をなどによつて定まり、被処理品の用途に応じて適宜にコントロールすることができる。

なお、本発明に係る C V D 膜の形成方法は、 $\text{ZrO}_2$  の被覆層に限定して説明したが、本発明は  $\text{ZrO}_2$  の被覆層に限定されるものでなく、他の酸化物あるいは炭化物、窒化物についても適用できることは勿論である。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなように、本発明の C V D 膜の形成方法によれば、銅基板に酸化物、特に  $\text{ZrO}_2$  の厚肉被覆層を密着性よく形成することができると共に、加熱-冷却の熱サイクルによる割れおよび剝離を完全に防止することができるという顕著な効果を有する。

代理人 鶴 沼 辰 之  
(ほか 1 名)

## 手 続 補 正 書

昭和 59 年 3 月 8 日

特 許 庁 長 官 殿

### 1. 事件の表示

昭和 59 年 特許願 第 5165 号

### 2. 発明の名称

C V D 膜の形成方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (590) 三井造船株式会社

### 4. 代理人

住 所 東京都新宿区西新宿一丁目 25 番 1 号  
(〒160 新宿センタービル内私書箱第 4011 号)  
☎(03) 344-5321 (代表)

氏 名 井理士 (6697) 鶴 沼 辰 之

### 5. 補正命令の日付

自 発

### 6. 補正により増加する発明の数

59. 3. 9

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

8. 補正の内容

(1) 明細書第6頁第21行～第7頁第1行の  
「スパーターエッチエツングし、」を『スパッタ  
エッチングし、』に改める。

(2) 明細書第7頁4行の「少ない薄膜が得られ  
る前記」を『少ない薄膜が得られる。前記』に改  
める。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**